第30卷 第8期
2016年8月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 30 No. 8
August 2016

MWNTs/CMSs/PET阻燃材料的结构及阻燃机理*

薛宝霞[2] 牛 梅[1,2] 李京京[2] 杨雅茹[2] 戴晋明[1,2]

1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室 太原 030024
2. 太原理工大学轻纺工程学院 榆次 030600

摘 要 采用熔融共混法与阻燃剂复配法制备了MWNTs/CMSs/PET复合材料。通过扫描电镜(SEM)、极限氧指数法(LOI)、UL94垂直燃烧法、锥形量热仪(Cone)及热重红外联用分析仪(TG-IR)表征了样品的结构、阻燃性能及热降解行为, 分析了MWNTs/CMSs阻燃PET材料的阻燃机理。结果表明, 当MWNTs/CMSs添加量为1%(质量分数), MWNTs与CMSs质量比为1: 1/2时, 二者可有机地结合为一个整体, 有利于MWNTs/CMSs在PET基材中发挥协同阻燃作用。与纯PET及CMSs/PET相比, MWNTs/CMSs/PET能有效降低火灾危险性。MWNTs/CMSs阻燃PET主要是通过MWNT与CMSs两者的协同作用延缓PET热裂解行为, 一方面MWNTs在其燃烧时可在PET表面形成致密的网络状炭层结构, 减少了熔滴的产生; 另一方面CMSs其燃烧时在PET表面形成湍流炭, 以此阻止氧气和热量进入PET内部, 同时释放出不燃气体CO_2以降低周围环境中可燃气体的浓度, 阻止燃烧的继续进行, 最终实现了MWNTs/CMSs/PET材料的良好阻燃。

关键词 复合材料, 阻燃机理, PET, 多壁碳纳米管, 碳微球

分类号 TB332 文章编号 1005-3093(2016)08-0581-08

Structure and Flame Retardant Property of Composite Materials MWNTs/CMSs/PET

XUE Baoxia[2] NIU Mei[1,2**] LI Jingjing[2] YANG Yaru[2] DAI Jinming[1,2]

1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials , Taiyuan University of Technology, Ministry of Education, Taiyuan 030024, China

2. College of Textile Engineering , Taiyuan University of Technology, Yuci 030600, China

*Supported by National Natural Science (Youth) Foundation of China No. 51302183, National Natural Science Foundation of China No. 51443005, Shanxi Province Natural Sciences (Youth) Foundation No.2012021021-6, and Shanxi Province Natural Sciences Foundation No.2014011016-5.

Manuscript received March 19, 2016; in revised from April 26, 2016.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0351)3176552, E-mail: niumeityut@163.com

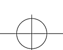
ABSTRACT Composites of Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs), carbon microspheres (CMSs) and Polyethylene terephthalate (PET) were prepared by melt blending method.The structures, flame retardancy and pyrolysis behavior of the composites were characterized by scanning electron microscope (SEM)and infrared spectroscopy (IR), as well as limiting oxygen index (LOI)method, vertical burning method (UL-94), cone calorimeter and thermal gravimetric analysis (TG).The results showed that the addition of 1% (mass fraction) of (1MWNTs + 0.5CMSs) into PET resulted in a good comprehensive flame retardancyof the composite. Moreover, in comparison with the pure PET and CMSs/PET, the composites MWNTs/CMSs/PET could reduce effectively the fire risk. The pyrolysis process of PET could be suppressed by the synergistic effect of MWNTs and CMSs due to the following that during burning, on one hand, MWNTs might give rise to form a three-dimensional network of compact carbon layeron the PET

* 国家自然科学(青年)资金51302183, 国家自然科学基金51443005, 山西省自然科学(青年)基金2012021021-6, 山西省自然科学基金2014011016-5资助。

2016年3月19日收到初稿;2016年4月26日收到修改稿。

本文联系人: 牛 梅

DOI: 10.11901/1005.3093.2016.150



surface to decrease the melt drips; on the other hand, CMSs might produce a turbulent carbon layer on the surface of PET, preventing the oxygen and heat from entering the interior of PET and thus releasing the non-flammable CO_2 to reduce the concentration of combustible gas in the surrounding environment.

KEY WORDS composite, flame retardant mechanism, polyethylene terephthalate, multi-walled carbon nanotubes, carbon microspheres

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)具有强度高、耐磨性好、化学稳定性好等优点，但其属于熔融性可燃材料，极限氧指数很低，燃烧时易产生大量的热，且有严重的熔滴现象[1~3]，易引发大的火灾，限制了其应用，因而对PET进行阻燃改性显得尤为重要。

纳米材料为传统阻燃材料的应用开辟了一个新的领域，多壁碳纳米管(MWNTs)是由类似于石墨的六边形网络所组成的管状物，独特的纳米中空结构、封闭的拓扑构型及不同的螺旋结构等使其具有大量特殊的优异性能，如耐热性好、机械强度高、导电性好等，其作为阻燃添加材料的研究国内外已有报道[4~8]；而作为纳米碳材料的另一分支碳微球(CMSs)是由多层石墨片环绕构成的具有类富勒烯笼状结构的球形碳材料，可被看作石墨化程度不高的长大的洋葱状富勒烯(OLFs)，从而具有独特的结构和优异的物化性能，如优异的热稳定性、强的化学惰性和好的导热性，其也可作为一种潜在的阻燃添加材料[9, 10]。笔者所在的课题组在前期研究发现[11]，MWNTs的添加对PET的抗熔滴性能有明显的改善但对其极限氧指数无显著的提高，而CMSs的添加对PET的极限氧指数明显提高但仍存在严重的熔滴现象，为了克服两者的缺陷得到具有优异阻燃性能的PET，本文采用阻燃剂复配技术和熔融共混法制备了MWNTs/CMSs/PET复合材料，并对其结构和阻燃机理进行了详细探讨。

1 实验方法

1.1 实验材料

纤维级PET切片，半消光型SD500，特性粘度[η]为0.68 dL/g，中国石化仪征化纤股份有限公司；碳微球(CMSs)，粒径为500 nm，葡萄糖水热法自制；多壁碳纳米管(MWNTs)，管径为30-50 nm，管长为10-20 μm，中国科学院成都有机化学有限公司；无水乙醇，天津石化总公司。

1.2 MWNTs/CMSs/PET复合材料制备

1.2.1 MWNTs与CMSs的复配　将不同质量比的MWNTs/CMSs分别放置于适量的乙醇溶液中，其中MWNTs与CMSs的质量比分别为1:1/4、1:1/2、1:1、1:2、1:4，将MWNTs/CMSs混合液先在磁力搅拌器中搅拌约30 min，再将其置于超声处理器中超声振荡45 min后取出并过滤，于真空干燥烘箱中110℃下烘干5 h，充分研磨后得到不同配比的MWNTs/CMSs复配材料。

1.2.2 MWNTs/CMSs/PET复合材料的制备　称取一定量的PET切片，在烘干温度为120℃，真空度为-0.082±0.002 MPa的真空转鼓烘箱中烘干10 h，使PET切片含水率为28×10^{-6}~30×10^{-6}。将复配后的各MWNTs/CMSs材料及CMSs分别以质量分数为1%加入到双螺杆挤出机侧喂料口，PET通过主喂料口加入，在熔体温度为272℃，熔体压力为1.04 MPa的条件下通过熔融共混，拉丝切粒，可制得MWNTs/CMSs/PET及CMSs/PET切片，最后将切片加入到电动加硫成型机中，在250℃-265℃下进行压片制备成100 mm×100 mm×5 mm片状材料。

1.3 样品的结构与性能表征

采用JSM-6700F型场发射扫描电镜对复配后的MWNTs/CMSs在PET基体中的分散性进行表征；使用TM606型极限氧指数仪测定阻燃PET复合材料的极限氧指数值(LOI)，按照GB2406-93标准进行测定；垂直燃烧参数按照GB2408-2008标准测试，并按照UL-94测试程序测试样品的垂直燃烧等级；采用FTT-0007型锥形量热仪，依据测试标准ISO5660-1: 2002测试样品的各种燃烧因子等参数，样品尺寸为100 mm×100 mm×5 mm，辐射照度50 kW/m^2；使用热重红外联用分析仪(TG-IR)对阻燃PET复合材料的热解机理进行分析，测试条件O_2气氛，氧气流速为20 mL/min，升温速率为10℃/min，保温联通管温度为280℃，测试温度为30℃-800℃。

2 结果与讨论

2.1 MWNTs/CMSs/PET复合材料的微观结构

图1为MWNTs/CMSs/PET复合材料的拉伸断面形貌图，其中MWNTs/CMSs占PET基体质量分数为1%，图1a-e依次为MWNTs/CMSs的质量比为1:1/4、1:1/2、1:1、1:2、1:4。如图1所示，添加不同质量比的MWNTs/CMSs在PET基体中，发现在CMSs表面都会出现许多亮点，这些亮点为MWNTs的端头，可见二者可结合为一体，这可能是因为在磁力搅拌器的搅拌及超声处理器振动分散的作用下，可减少MWNTs与CMSs各自间的范德华力[12]，使MWNTs

与CMSs进行复配混合得更为均匀, 复配后的MWNTs/CMSs又在双螺杆挤出机的螺杆剪切力的作用下, 使线状的MWNTs与球状的CMSs之间发生碰撞的频率增加, 从而在CMSs表面形成许多的物理交联点, 加之CMSs与MWNTs表面上各自含有的少量极性基团-COOH与-OH之间的相互作用, 最终使得二者结合为一体, 在CMSs表面上出现许多MWNTs的端头; 而对比可知, 当MWNTs/CMSs的质量比为1: 1/4、1: 1、1: 2、1: 4时, CMSs表面上出现的MWNTs端头分散不均匀, 且出现CMSs的团聚体; 而在质量比为1: 1/2时, CMSs表面上粘连的MWNTs端头分布得较均匀, 且可间接反映出。综合可知, 在MWNTs与CMSs的质量比为1: 1/2时, MWNTs端头可均匀分散在CMSs表面上, 二者可有机地结合为一个整体, 有利于MWNTs/CMSs在PET基材中发挥协同阻燃作用。

2.2 MWNTs/CMSs/PET复合材料的LOI值及垂直燃烧参数

表1列出了MWNTs/CMSs/PET的LOI值及垂直燃烧参数。由表1可知, 添加不同质量比的MWNTs/CMSs不仅可使PET的LOI值由21.7%上升到26%以上, 还可使熔滴数有明显的下降。这主要是因为CMSs的无定形碳结构使其燃烧时在PET表面形成的是具有孔洞的湍流炭, 此炭层虽可阻止氧气和热量的进入, 对PET起到阻燃的作用, 但此炭层具有一定的流动性, 因此会带动PET形成大量的熔滴, 而MWNTs因其石墨的六边形网络结构及碳管之间的相互缠结使其燃烧时在PET表面形成的是致密的网络状炭层结构[4, 13], 此炭层会明显增大PET的熔融粘度, 可有效牵制PET的流动, 进而减少了熔融滴落现象。当配比中CMSs含量大于MWNTs含量时, MWNTs/CMSs/PET燃烧时形成的炭层以湍流炭

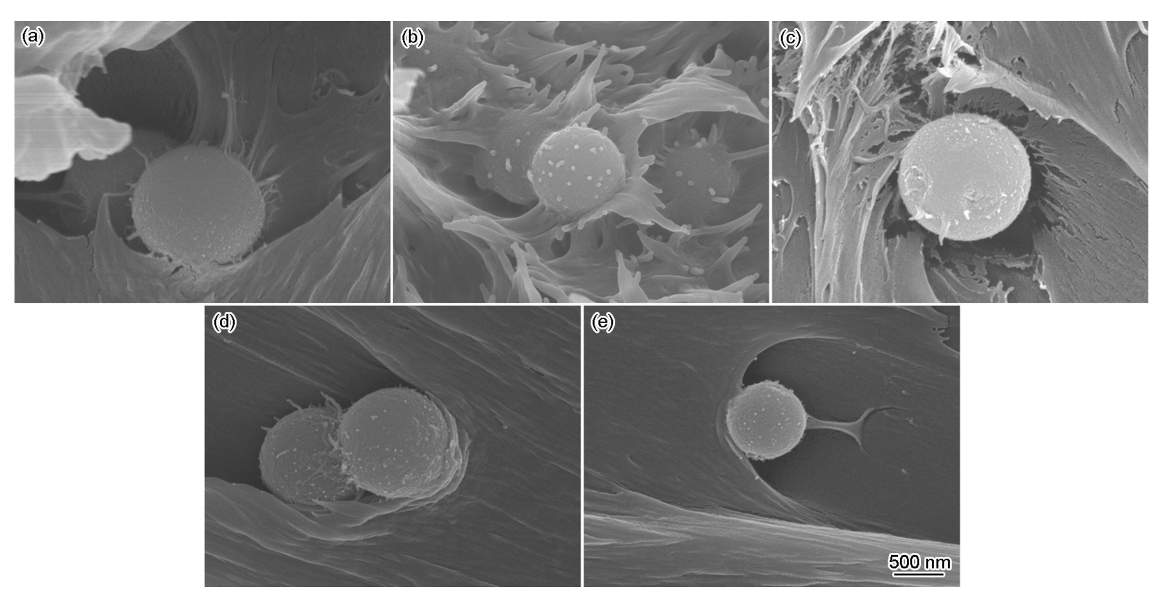


图1 不同配比MWNTs/CMSs/PET复合材料的SEM图

Fig.1 The fracture morphologies of MWNTs/CMSs/PET composites with different MWNTs to CMSs mass ratios (a) 1:1/4; (b) 1:1/2; (c) 1:1; (d) 1:2; (e) 1:4

表1 MWNTs/CMSs /PET复合材料的极限氧指数及垂直燃烧参数

Table 1 TheLOI values and vertical combustion parameters of MWNTs / CMSs /PET

Items			LOI /%	t_f /s	Dripping /d•min^{-1}	Burning grades
Pure PET			21.7	165.0	24	V-2
CMSs/PET(1%, mass fraction)			28.9	39.5	13	V-0
MWNTs/CMSs/PET (1%, mass fraction)	The mass ratio of MWNTs and CMSs	1:1/4	26.2	22	3	V-0
		1:1/2	27.3	6.5	4	V-0
		1:1	27.7	16	7	V-0
		1:2	28.2	20	8	V-0
		1:4	28.6	24.5	11	V-0

为主, 其熔滴数量明显增加, 表中配比为1:1、1:2及1:4的MWNTs/CMSs/PET的熔滴数就反映了这一现象, 说明CMSs所形成的湍流炭速率的增加稀释了因MWNTs所增加的熔融粘度, 仍会带动PET的熔融流动, 而形成严重的熔融滴落, 会引发二次燃烧, 可知配比中CMSs的含量应小于MWNTs的含量; 结合表中配比为1:1/4及1:1/2的MWNTs/CMSs/PET的燃烧数据可知, 当配比中MWNTs含量大于CMSs含量时, MWNTs含量的增加增大了PET的熔融粘度, 其燃烧时形成的湍流炭层部分减少、炭层较致密, 有效地牵制了PET的流动, 减少熔融滴落现象, 但同时也阻滞了PET分解时产生的小分子物质的挥发, 使其难以从热裂区移走, 这些小分子物质易持续燃烧从而带动材料仍以大火燃烧, 引起热量的局部积累, 且大量MWNTs易缠结, 这些缠结体燃烧时易引起热量在该"团聚"点积累, 不利于热量的均匀分散, 最终使PET复合材料LOI值随着MWNTs含量的增加而呈下降。综合熔滴数和LOI值可知, 在质量比为1: 1/4及1: 1/2时, MWNTs/CMSs/PET阻燃效果较好。而在1: 1/2时, 余焰时间明显更短, 这是因为在这一质量比下, MWNTs与CMSs结合的更好, 在PET基体中MWNTs/CMSs整体数目增多且分散性较好(见图1b), 而各自的团聚点减少, 在燃烧时二者协同作用更明显, 从而使得燃烧提前终止, 余焰时间缩短。综上所述, 当MWNTs与CMSs的质量比为1: 1/2时, MWNTs/CMSs/PET极限氧指数可达27.3%, 同时熔滴数为4 d/min, 垂直燃烧级别为V-0级, 阻燃效果较理想。

2.3 MWNTs/CMSs/PET的CONE分析

为进一步证明MWNTs与CMSs的协同阻燃作用, 实验采用了锥形量热仪进行分析, 表2为PET、CMSs/PET及质量比为1:1/2的MWNTs/CMSs/PET复合材料的锥形量热仪数据。由表2可知, 首先CMSs/PET的点燃时间(TTI)比纯PET延迟了15 s, 而添加相同含量的MWNTs/CMSs的TTI比纯PET延长了近1倍, 可知在相同的热辐照下, 与纯PET相比, MWNTs/CMSs/PET比CMSs/PET更不易被点燃, 说明与单独添加CMSs阻燃PET相比, MWNTs/CMSs的添加使得PET起始分解所需温度提升的更明显, 可知MWNTs可协同CMSs阻燃PET, 有效延长PET的点燃时间, 为早期逃生及火灾扑救赢取宝贵时间[14]; 且火灾性能指数FPI指的是TTI与第一PHRR的比值[15], 其值越大, 达到闪燃的时间越长, 火灾危险性越小。表中PET的FPI为0.0542 s·m^2/kW, 而MWNTs/CMSs/PET的FPI上升为0.0953 s·m^2/kW, 升幅达75.83%, 且比CMSs/PET(0.0879)上升了7.4%, 进一步证明了添加MWNT/CMSs比单独添加CMSs在PET材料中发挥更好的阻燃作用, 将火灾危险性降低近一半, 二者可协同阻燃。而在各种燃烧因子中表征生烟毒性的为可燃性气体CO的产量, 表中的MWNTs/CMSs/PET的产量为0.0347 kg/kg, 较PET降幅达25.7%, 较CMSs/PET降幅达3.3%; 且由表中火焰熄灭的时间(TTF)可知, MWNTs/CMSs的加入明显降低了PET的火焰燃烧时间, 使其提前近109s熄灭, 这一结果与表2中垂直燃烧参数余焰时间相对应, 较CMSs/PET提前近40s熄灭, 而火焰提前终止燃烧, 这主要是因为MWNTs/CMSs/PET在燃烧后期所形成的炭层起到有效阻隔作用, 且这种炭层的致密性及热稳定性优于CMSs/PET及PET所形成的炭层, 有效阻隔了PET燃烧分解形成的小分子物质进一步的分解而终止燃烧, 而CMSs/PET燃烧形成的炭层相对疏松。

综上所述, 可知MWNTs协同CMSs阻燃PET, 一方面是因为MWNTs/CMSs在燃烧初期使起始分解温度提高而不易被点燃, 另一方面是因为在燃烧后期形成的炭层有效阻隔PET燃烧所分解的小分子物质的进一步分解, 所形成的炭层性能更加优异于CMSs/PET所形成的炭层。

2.4 MWNTs/CMSs/PET的炭层分析

为分析燃烧后的炭层, 如图2所示分别为PET(A_1, A_2)、CMSs/PET(B_1, B_2)和质量比为1:1/2的MWNTs/CMSs/PET(C_1, C_2)材料在Cone测试后的残炭结构。对比可知, 从炭层的厚度分析, MWNTs/CMSs/PET及CMSs/PET炭层厚度明显比PET的厚

表2 不同PET复合材料的锥形量热测试数据

Table 2 Data of cone testfor PET composites (50kW/m^2)

Items	PET	CMSs/PET	MWNTs/CMSs/PET
TTI(s)	28	43	52
FPI(s·m^2/kW)	0.0542	0.0879	0.0953
TTF(s)	473	401	364
CO(kg/kg)	0.0467	0.0359	0.0347

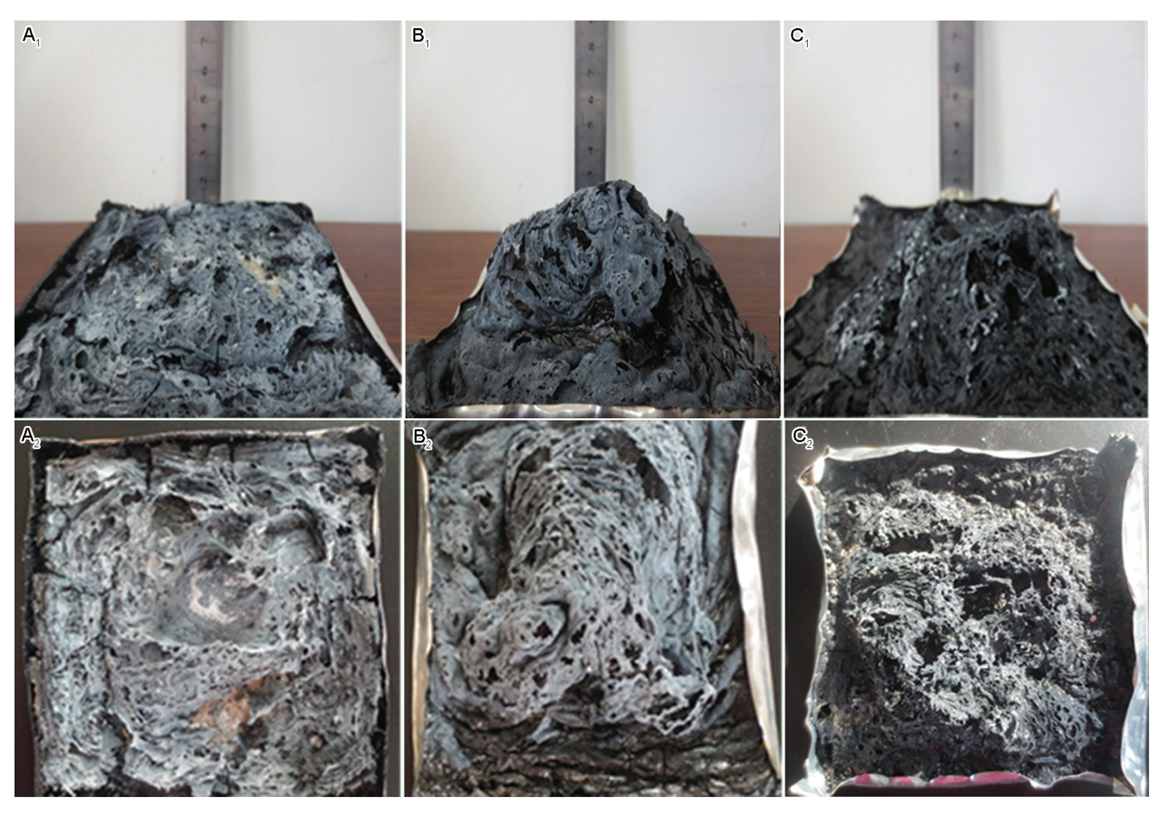


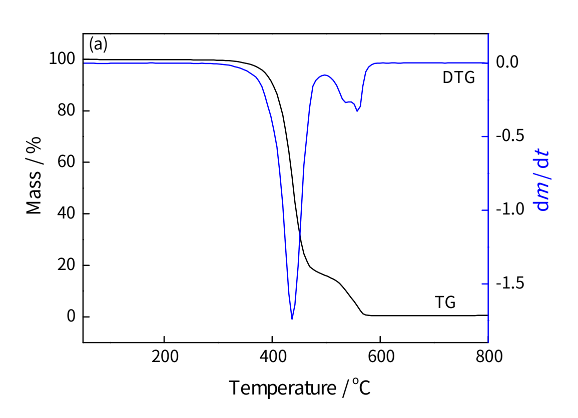
图2 锥形量热测试后的残炭结构

Fig.2 Digital photos of carbon residues after cone test (A_1, A_2:PET; B_1, B_2: CMSs/PET; C_1, C_2: MWNTs/CMSs/PET)

度要高, 可知MWNTs/CMSs及CMSs可使PET燃烧后的残炭量明显增加, 说明二者燃烧形成的炭层确实可阻止PET的热裂解, 使燃烧火焰提前终止而增加了残炭量, 与锥量的TTF测试结果相一致, 即火焰提前终止燃烧; 从炭层致密性分析[16, 17], PET燃烧后产生的炭层出现大面积缺失, 且孔洞数量较多, 这可能是因为PET燃烧时形成的炭层抵挡不住其热降解的小分子物质及产生的可燃气体的排出, 导致形成了破裂的孔洞。CMSs/PET燃烧后形成的炭层出现了较小的孔洞但相对疏松且似乎呈现无规则的膨胀, 说明此炭层在形成过程中发生了无规则的流动, 能对燃烧中产生的气体起到一定阻隔作用而使炭层有一定膨胀, 但由于炭层不够致密未能完全阻断气体小分子物质的逸出而使炭层呈现出具有较小的孔洞但相对疏松的状态。与CMSs/PET的炭层相比, MWNTs/CMSs/PET燃烧后形成的炭层相对连续且致密, 这主要是因为MWNTs燃烧时形成的致密的网络状炭层, 此炭层可阻止内层聚合物进一步分解, 减少小分子物质的产生, 但仍有小部分气体排出, 从而使其表面出现了少量的凹凸不平的孔洞, 再加之CMSs燃烧时形成的炭层有所膨胀, 最终使得MWNTs/CMSs/PET燃烧形成的炭层连续、致密、膨胀。由于二者协同作用下形成了连续、致密的炭层使得PET的阻燃性能优异。

2.5 MWNTs/CMSs/PET复合材料的TG-IR分析

为验证MWNTs/CMSs/PET燃烧后的热裂解行为及所形成炭层的热稳定性, 对其进行TG-IR分析。图3为纯PET在氧气中的TG-IR图, 其中IR图的测试温度都是每个失重阶段的最大失重率所对应温度。由图3a可知, PET在氧气中出现两个阶段的失重, 第一阶段的起始失重温度为337℃, 最大失重率所对应温度为436℃, 终止失重温度为487℃, 失重率为82.91%, 结合图3b-A曲线可知第一失重阶段主要产物为: 在3740 cm^{-1}处为气态水的振动, 3582 cm^{-1}处为OH的伸缩振动峰, 2360、665 cm^{-1}处为CO_2的伸缩振动峰, 1764 cm^{-1}处为醛羰基(C=O)的伸缩振动峰, 而在2747 cm^{-1}处为O=C-H, 可知产物中有醛的存在, 在2179、2114 cm^{-1}处的峰为CO, 在1508 cm^{-1}处为苯环骨架的振动峰[18], 而PET在高温下的热分解行为主要有三步[19], 第一步为大分子链发生热分解反应, 生成苯基、羧酸、酯基及羟基化合物, 第二步主要为大分子链中的酯基进行热裂解反应, 且链间进行酯交换导致大分子链断裂并进一步分解, 生成苯基、羧基及醛基, 第三步为热氧化分解反应, 在氧气作用下, 促进主链断裂产生一系列氧化产物, 如醛等, 而这些产物进一步氧化而产生CO_2和水蒸气



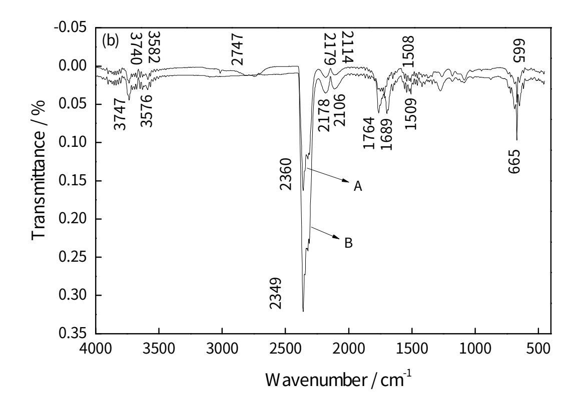
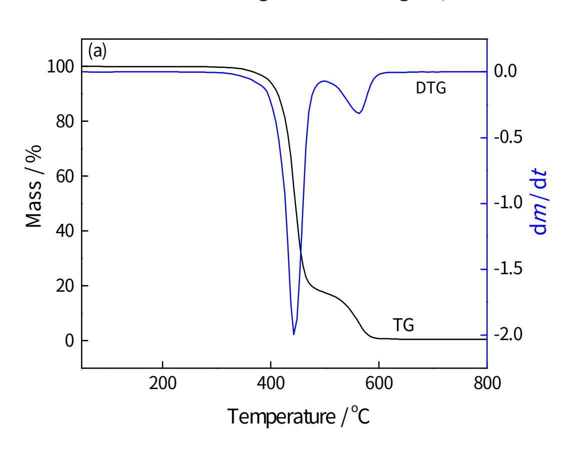


图3 PET在氧气气氛下的TG-DTG图谱(a)及不同失重阶段降解产物的IR图(b) (IR图中的A:第一失重阶段; B:第二失重阶段)

Fig.3 (a) TG-DTG curves of PET in oxygen gas and (b) IR spectra of PET pyrolysis products during the different weightlessness stages (A-the first weightlessness stage; B-the second weightlessness stage)



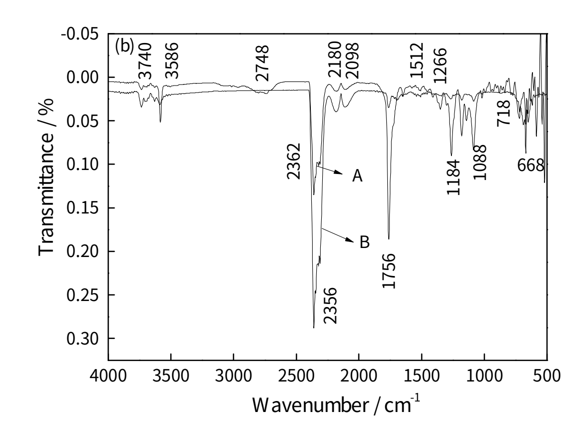


图4 MWNTs/CMSs/PET在氧气气氛下的TG-DTG图谱(a)及不同失重阶段降解产物的IR图(b) (IR图中的A: 第一失重阶段; B: 第二失重阶段)

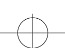
Fig.4 (a) TG-DTG curves of MWNTs/CMSs/PET in oxygen gas and (b) IR spectra of pyrolysis products during the different weightlessness stages (IR: A- the first weightlessness stage; B- the second weightlessness stage)

等。与第二阶段失重的红外曲线(图3b-B曲线)相比, 两条曲线并未有太大变化, 只是在A曲线中的2747处的峰消失, 推测其可能因氧化作用而消失, 此阶段主要为第一失重阶段的小分子物的进一步氧化反应。

图4为质量比为1: 1/2的MWNTs/CMSs/PET的TG-IR图, 对比图3a及图4a的TG-DTG图谱可知, MWNTs/CMSs/PET体系在空气中热降解也有两个失重阶段, 在第一阶段中, MWNTs/CMSs/PET的起始分解温度为345℃比纯PET延后8℃, 说明MWNTs/CMSs的添加使得PET大分子链热分解行为的第一步延后, 这证明了Cone分析中的MWNTs/CMSs点燃时间(TTI)延长这一结果; 最大分解率对应温度为443℃, 终止分解温度为487℃, 失重率为81.51%, 低于纯PET, 说明MWNTs/CMSs的添加使PET的残炭量增加, 这与2.4小节中的残炭结构分析相一致。与图3b-A曲线对比, 图4b-A曲线在1266 cm^{-1}、1184 cm^{-1}及1088 cm^{-1}处的峰比较明显, 而1184 cm^{-1}及1088 cm^{-1}处的峰为苯环上1, 4位取代基的振动引起, 1266 cm^{-1}处为酯基C(O)-O的伸缩振动, 而这些峰在图3b-A曲线中并不明显, 可知MWNTs/CMSs/PET热分解产物中的苯基及酯基较多, 说明加入MWNTs/CMSs后, 主要在PET热分解行为的第二步起抑制作用, 可使大分子链中酯基不易发生分解及链间的酯交换, 最终使得残炭量增加, 进一步说明MWNTs/CMSs燃烧形成的炭层可起到阻隔内层聚合物的进一步燃烧。而第二阶段失重的最大分解率对应温度563℃比PET高6℃, 可知MWNTs/CMSs使残留物在空气中氧化分解所需温度升高, 延迟了所生成炭层的进一步分解, 炭层的热稳定性较好。

3 结　论

1. 当MWNTs/CMSs添加量为1%(质量分数), MWNTs与CMSs质量比为1:1/2时, 二者能有机地



结合为一个整体, 有利于MWNTs/CMSs在PET基材中发挥协同阻燃作用。与纯PET及CMSs/PET相比, MWNTs/CMSs添加可使PET点燃时间延长、火焰燃烧时间提前终止, 火灾性能指数FPI上升, 可燃性气体CO生成量降低, 火灾危险性有效降低, 发挥了MWNT和CMSs的协同阻燃特性。

2. MWNTs/CMSs阻燃PET主要是在MWNT与CMSs的共同作用下延缓了PET热分解行为, 一方面MWNTs在其燃烧时可在PET表面形成致密的网络状炭层结构, 增大了PET的熔融粘度, 有效牵制了熔融PET的流动, 减少了熔滴的产生; 另一方面CMSs的无定形碳结构使其燃烧时在PET表面形成湍流炭, 以此阻止氧气和热量的进入PET内部, 同时释放出不燃气体CO_2以降低周围环境中可燃气体的浓度, 阻止燃烧的继续进行。由此, 在MWNT与CMSs两者的协同作用下, 最终实现了MWNTs/CMSs/PET材料的良好阻燃。

参 考 文 献

1 GUO Deming, JING Xinke, WU Jianing, OU Yingqing, DIFeiyu, CHEN Li, WANG Yuzhong, Synthesis and characterization of a flame-retardant and anti-dripping copolyester, Acta Polymerica Sinica, (9), 1042(2012)
(郭德明, 敬新柯, 吴嘉宁, 欧影轻, 翟飞玉, 陈 力, 王玉忠, 一种新型阻燃抗熔滴共聚酯的合成及表征, 高分子学报, (9), 1042(2012))

2 ZHOU Qilin, ZHANG Yue, LI Qiuying, WU Chifei, UV protection property and crystallization behavior of PET/modified carbon black nano composite films, Polymer Material Science and Engineering, **28**(3), 92(2012)
(周麒麟, 张 玥, 李秋影, 吴驰飞, PET/改性炭黑纳米复合材料薄膜的抗紫外性能和结晶行为, 高分子材料科学与工程, **28**(3), 92(2012))

3 JIN Xin, XIAO Changfa, YU Chuankun, XIE Chun, Non-continuous conductive behavior of CB/PET Fiber, Chinese Journal of Material Research, **24**(3), 312(2010)
(金 欣, 肖长发, 俞传坤, 谢 淳, 碳黑/聚酯纤维非连续性导电行为的研究, 材料研究学报, **24**(3), 312(2010))

4 B.Dittrich, K.A.Wartig, D.Hofmann, R. Muelhaupt, B.Schartel, Flame retardancy through carbon nanomaterials: Carbon black, multiwall nanotubes, expanded graphite, multi-layer graphene and graphene in polypropylene, Polymer Degradation and Stability, **98**(8), 1495(2013)

5 H. F. Yang, J. Gong, X. Wen, J. Xue, Q. Chen, Z.W. Jiang, N.N. Tian, T. Tang, Effect of carbon black on improving thermal stability, flame retardancy and electrical conductivityof polypropylene/carbon fiber composites, Composites Sciences and Technology, **113**, 31(2015)

6 ZHANG Jianjun, ZHANG Jingzong, JI Quan, XIA Yanzhi, KONG Qingshan, Combustion property and flame-retardant mechanism of MWNTs- OH/PET composites, Journal of Functional Materials, **41**(3), 394(2010)
(张建军, 张靖宗, 纪 全, 夏延致, 孔庆山, MWNTs-OH/PET纳米复合材料的燃烧性能与阻燃机理研究, 功能材料, **41**(3), 394(2010))

7 B. H. Cipiriano, T. Kashiwagi, S. R. Raghavan, Y.Yang, E. A. Grulke, K. Yamamoto, J. R. Shields, J. F. Douglas, Effects of aspect ratio of MWNT on the flammability properties of polymer nanocomposites, Polymer, **48**(20), 6087(2007)

8 G. B. Huang, S. Q. Wang, P. A. Song, C. L. Wu, S. Q. Chen, X. Wang, Combination effect of carbon nanotubes with graphene on intumescent flame-retardant polypropylene nanocomposites, Composites: Part A-Applied Science and Manufacturing, **59**, 18(2014)

9 B. T. Zhang, X. X. Zheng, H. F. Li, J. M. Lin, Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review, AnalyticaChimicaActa, **784**, 2(2013)

10 NIU Mei, XUE Baoxia, LI Jingya, WANG Xin, DAI Jinming, Preparation and Properties of CMSs-An/PET Flame Retardant Composites, Chinese Journal of Material Research, **29**(2), 144(2015)
(牛 梅, 薛宝霞, 李静亚, 王 欣, 戴晋明, CMSs-An/PET复合阻燃材料的制备和性能, 材料研究学报, **29**(2), 144(2015))

11 XUE Baoxia, NIU Mei, ZHANG Ying, WANG Xin, YANG Yaru, DAI Jinming, Characterization of the properties of flame retardant PET composites with different nano-carbons, Polymer Material Science and Engineering, **31**(4), 65(2015)
(薛宝霞, 牛 梅, 张 莹, 王 欣, 杨雅茹, 戴晋明, 不同纳米碳材料阻燃聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料性能的表征, 高分子材料科学与工程, **31**(4), 65(2015))

12 CUI Hongmei, LIU Hong, WANG Jiyang, LI xia, HAN Feng, Agglomeration and disperasion of nano-scale powders, Materials for Mechanical Engineering, **28**(8), 38(2004)
(崔洪梅, 刘 宏, 王继扬, 李 霞, 韩 峰, 纳米粉体的团聚与分散, 机械工程材料, **28**(8), 38(2004))

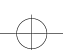
13 YE Lei, WU Qianghua , QUBaojun, Synergistic effects and mechanism of multiwalled carbon nanotubes with magnesium hydroxide in halogen-free flame retardant EVA/MH/MWNT nanocomposites, Polymer Degradation and Stability, **94**(5), 751(2009)

14 LIU Fang, SUN Ling, LUO Yuanfang, JIA Demin, Research on flame retardant polypropylene using cone calorimeter, Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), **37**(3), 10(2009)
(刘 芳, 孙 令, 罗远芳, 贾德民, 用锥形量热仪研究膨胀性非卤阻燃聚丙烯阻燃性, 华南理工大学学报(自然科学版), **37**(3), 10(2009))

15 OU Yuxiang, LI Jianjun, *Testing Methods of Material Flame Retardant*, 1st ed (Beijing, Chemical Industry Press, 2007)p.140
(欧育湘, 李建军, *材料阻燃性能测试方法*, 第1版 (北京, 化学工业出版社, 2007)p.140

16 HU Xiaoping, Synthesis and application of intumescent flame retardant of polyethylene and their action mechanism, Doctoral Dissertation (Sichuan University, 2005)
(胡小平, 聚乙烯用新型膨胀型阻燃剂的合成与应用及阻燃机理研究, 博士学位论文(四川大学, 2005))

17 P. A. Song, H. Liu, Y. Shen, B. A. Du, Z. P. Fang, Y. Wu, Fabrica-



tion of dendrimer-like fullerene (C60)-decorated oligomeric intumescent flame retardant for reducing the thermal oxidation and flammability of polypropylene nanocomposites, Material Chemistry, **19**(9), 1305(2009)

18 WENG Shifu, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis*, 2nd ed (Beijing, Chemical Industry Press, 2010)p.291-328
(翁诗甫, 傅里叶变换红外光谱分析, 第2版 (北京, 化学工业出版社, 2010)p.291-328)

19 WANG Liansheng, CHEN Kequan, ZHOU Yan, Study on heat decomposition stability of Poly(co-ehylene glycol/1, 4-cyclohexanedimethylne terephthalate) resins, Synthetic Fiber in China, **6**(1), 1 (2005)
(王濂生, 陈克权, 周 燕, PETG树脂热分解稳定性研究, 合成纤维, **6**(1), 1(2005))

